

2/2



REC'D 26 APR 2004

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 12 543.4

Anmeldetag:

22. März 2003

Anmelder/Inhaber:

Heraeus Tenevo AG, 63450 Hanau/DE

Bezeichnung:

Rohr aus synthetischem Quarzglas für die Herstellung einer Vorform, Verfahren für seine Herstellung in einem Vertikalziehverfahren und Verwendung des Rohres

IPC:

C 03 B, C 03 C

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. April 2004

Deutsches Patent- und Markenamt**Der Präsident**

Im Auftrag

Stremme

Patentanmeldung**Heraeus Tenevo AG**

**5 Rohr aus synthetischem Quarzglas für die Herstellung einer Vorform,
Verfahren für seine Herstellung in einem Vertikalziehverfahren
und Verwendung des Rohres**

Die Erfindung betrifft ein Rohr aus synthetischem Quarzglas für die Herstellung
10 einer Vorform, das eine Innenbohrung mit werkzeugfrei im Schmelzfluss erzeugter
Oberflächenschicht, eine äußere Zylindermantelfläche und einen sich zwischen
Innenbohrung und äußerer Zylindermantelfläche erstreckenden Innenbereich auf-
weist.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Rohres aus
15 synthetischem Quarzglas in einem Vertikalziehverfahren, indem eine Quarzglas-
masse kontinuierlich einer Heizzone zugeführt, darin erweicht, und aus dem er-
weichten Bereich kontinuierlich ein Rohrstrang abgezogen wird, durch dessen In-
nenbohrung ein Spülgas im Durchfluss geleitet wird, und aus welchem durch Ab-
längen das Quarzglasrohr erhalten wird.

20 Weiterhin betrifft die Erfindung eine geeignete Verwendung des Quarzglasrohres.

Beim sogenannten MCVD-Verfahren (Modified Chemical Vapor Deposition) zur
Herstellung von Vorformen für optische Fasern werden bekanntermaßen auf der
Innenseite eines sogenannten Substratrohres aus reinem Quarzglas Schichten
aus SiO_2 und aus dotiertem SiO_2 aus der Gasphase abgeschieden. Das innenbe-
25 schichtete Substratrohr inklusive der darin abgeschiedenen Schichten wird an-
schließend kollabiert und zu einer Faser gezogen. Dabei wird in der Regel vor
oder während des Faserziehens zusätzliches Mantelmaterial aufgebracht.

Bei der Lichtausbreitung werden die Lichtmoden nicht nur im Kern der Faser ge-
führt, sondern auch im Mantelbereich. Obwohl der im Mantelbereich geführte In-
30 tensitätsanteil - in Abhängigkeit vom Faserdesign - exponentiell nach Außen ab-

klings, muss dafür Sorge getragen werden, dass darin keine Verunreinigungen enthalten sind, welche im Bereich der zur optischen Übertragung vorgesehenen Wellenlängen eine hohe zusätzliche Dämpfung verursachen würden.

Ein Quarzglasrohr und ein Verfahren für seine Herstellung gemäß der eingangs genannten Gattung sind in der DE 198 52 704 A1 beschrieben. Das bekannte Verfahren beginnt mit der Herstellung eines Sootrohres, indem SiO_2 -Partikel durch Flammenhydrolyse von SiCl_4 erzeugt und diese auf einem rotierenden Träger schichtweise abgeschieden werden, so dass ein poröses SiO_2 -Sootrohr erhalten wird. Zur Reduzierung der Hydroxylgruppen auf einen Wert von unter 10 30 Gew.-ppb wird das so hergestellte Sootrohr einer Chlorbehandlung bei erhöhter Temperatur unterzogen und anschließend unter Bildung eines Hohlzylinders aus synthetischem Quarzglas verglast. Die Oberflächen des Hohlzylinders werden mechanisch geglättet und chemisch geätzt. Der derart vorbehandelte Hohlzylinder wird dann auf das Substratrohr-Endmaß elongiert. Auf diese Art und Weise wird 15 ein Sootrohr erhalten, das sich durch hohe Reinheit und durch im Schmelzfluss werkzeugfrei erzeugte, glatte Innenoberfläche auszeichnet, die für eine nachfolgende Innenbeschichtung im MCVD-Verfahren besonders geeignet ist.

Obwohl die derzeit im Handel erhältlichen Substratrohre aus hochreinem, synthetisch hergestellten Quarzglas bestehen, enthalten sie Verunreinigungen. Bei hohen Anforderungen an die Dämpfung der optischen Faser sind sie daher nur eingeschränkt als unmittelbar den Kernbereich begrenzendes Mantelmaterial geeignet. In der Regel werden daher auf der Substratrohr-Innenwandung zunächst ein innerer Mantelbereich höchster Reinheit und erst danach die Schichten für den späteren Kernbereich abgeschieden. Beim Kollabieren des Substratrohres zu einem Kernstab und beim anschließenden Ziehen der Fasern werden jedoch hohe 25 Temperaturen erreicht, infolge denen Verunreinigungen aus dem Substratrohr in den inneren Mantelbereich und sogar in den Kernbereich diffundieren können. Dabei erweisen sich Wasserstoff und vor allem OH-Ionen als besonders kritisch. Die schädliche Wirkung des leicht in der SiO_2 -Matrix diffundierenden Wasserstoffs besteht darin, dass er mit Matrix-Sauerstoff zu OH^\cdot -Radikalen rekombinieren 30 kann.

Um dieses Problem zu vermindern wird in der CA 2,335,879 A1 vorgeschlagen, auf der Innenseite des Substratrohres eine zusätzliche Diffusionssperrschicht zu erzeugen, die Phosphorpentoxid enthält. Die Diffusionssperrschicht soll das Eindiffundieren von OH-Ionen aus dem Substratrohr in den inneren Mantelbereich
5 verhindern. Diese Verfahrensweise ist jedoch relativ aufwendig.

Es ist auch bekannt, die innere Oberfläche des Substratrohres abzutragen, beispielsweise durch mechanisches Abfräsen, durch chemisches Ätzen oder durch Plasma-Ätzen. Dabei wird zwar ein Teil der auf oder in der Oberflächenschicht enthaltenen Verunreinigungen entfernt; diese Verfahren sind jedoch relativ lang-
10 sam und es können andere Verunreinigungen oder Oberflächenfehler entstehen. Besonders schädlich wirken sich dabei selektive Ätzvorgänge aus, die insbesondere bei langen Ätzdauern zu einem ungleichmäßigen Abtrag und so zu Schädigungen der Oberfläche führen, welche die vorteilhafte, im Schmelzfluss erzeugte Oberflächenstruktur zerstören, und die sich daher auf den weiteren MCVD-
15 Prozess ungünstig auswirken können.

Zudem besteht bei allen Abtragungsverfahren grundsätzlich das Problem, dass die Dicke der sinnvollerweise abzutragenden, verunreinigten Oberflächenschicht von Fall zu Fall variieren kann und in der Regel auch nicht genau bekannt ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Rohr aus synthetischem
20 Quarzglas mit werkzeugfrei erzeugter Oberfläche bereitzustellen, das die erwähnten Nachteile hinsichtlich der Abgabe von OH-Gruppen nicht aufweist, sowie ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung eines derartigen Quarzglasrohres anzugeben.

Hinsichtlich des Quarzglasrohres wird diese Aufgabe ausgehend von dem ein-
25 gangs genannten Quarzglasrohr erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Oberflächenschicht eine Stärke von 10 μm und einen mittleren OH-Gehalt von maximal 10 Gew.-ppm aufweist, und dass der an der Oberflächenschicht beginnende und 10 μm vor der äußeren Zylindermantelfläche endende Innenbereich einen mittleren OH-Gehalt von maximal 0,2 Gew.-ppm aufweist.

Es hat sich gezeigt, dass beim Einsatz der bekannten Quarzglasrohre trotz nominal geringem OH-Gehalt, Probleme auftreten können, die an und für sich nur einem höheren OH-Gehalt zugerechnet werden können. Der nominale OH-Gehalt des Quarzglasrohres wird üblicherweise spektroskopisch durch Messung über die
5 Wandstärke ermittelt. Es hat sich nun gezeigt, dass sich bei dieser Messmethode in der Oberflächenschicht enthaltenen OH-Gruppen nicht wesentlich bemerkbar machen, auch wenn sie in eine dünnen Oberflächenschicht in hoher Konzentration vorliegen.

Soweit nicht ausdrücklich anderes gesagt ist, beziehen sich die folgenden Ausführungen zur Oberflächenschicht auf die an die Innenbohrung des Quarzglasrohres angrenzende Schicht, die für die Vorformherstellung und insbesondere für das MCVD-Verfahren besonders kritisch ist. Das Quarzglasrohr besteht aus dem Innenbereich, der sich zwischen der Oberflächenschicht und der äußeren Zylindermantelfläche erstreckt. Beim Innenbereich handelt es sich um einen Bereich mit
15 vergleichsweise homogenen Materialeigenschaften, der beiderseits von Zylindermantelflächen begrenzt ist, die oberflächennahe Verunreinigungen enthalten können. Um derartige oberflächennahe Verunreinigungen bei der Definition des Innenbereichs auszuschließen, wird jeweils eine Dicke von 10 µm der jeweiligen Oberfläche (der Innenwandung bzw. der äußeren Zylindermantelfläche) zugerechnet. Der Innenbereich wird im Folgenden auch als „Bulk“ bezeichnet.
20

Das erfindungsgemäße Quarzglasrohr weist drei wesentliche Aspekte aus:

1. Zum einen zeigt es einen geringen OH-Gehalt von maximal 0,2 Gew.-ppm im Bulk-Material, vorzugsweise maximal 0,1 Gew.-ppm. Dadurch werden Absorptionen durch OH-Gruppen vermieden und demgemäß Lichtmoden mit Intensitäten im Mantelbereich weniger stark gedämpft.
25

Die Angaben zum OH-Gehalt im Bulk beziehen sich auf einen mittleren OH-Gehalt, welcher spektroskopisch ermittelt wird.

2. Darüber hinaus hat die Oberflächenschicht bis zu einer Tiefe von 10 µm einen geringen mittleren OH-Gehalt. In der Oberflächenschicht können im Verlauf der Quarzglasrohr-Herstellung OH-Gruppen gebildet werden. Diese
30

sind in der Regel nur schwach an das SiO_2 -Netzwerk gebunden, und können infolge hoher Temperaturen beim Faserziehen in optisch wirksamere Faserbereiche gelangen, und so zur Faserdämpfung beitragen. Der Gehalt an derartig schwach gebundenen OH-Gruppen in der Oberflächenschicht wird so gering wie möglich gehalten, aber in jedem Fall so gering, dass sich in der Oberflächenschicht ein mittlerer OH-Gehalt von maximal 10 Gew.-ppm, vorzugsweise maximal 1 Gew.-ppm, einstellt.

Ein mechanisches oder chemisches Abtragen der Oberflächenschicht – wie oben erläutert – ist daher nicht erforderlich, so dass der damit einhergehende Aufwand und die oben erläuterten Nachteile hinsichtlich möglicher Oberflächenveränderungen vermieden werden. Der OH-Gehalt in der Oberflächenschicht wird ebenfalls spektroskopisch, durch Differenzmessung, ermittelt.

3. Der unter 2. erläuterte Aspekt des erfindungsgemäßen Quarzglasrohres ermöglicht es, für die Vorformherstellung ein Quarzglasrohr einzusetzen, das seine im Schmelzfluss werkzeugfrei erzeugte Oberfläche aufweist. Sie eignet sich besonders für die Innenabscheidung von SiO_2 -Schichten mittels MCVD-Verfahren. Die Oberflächenschicht des erfindungsgemäßen Quarzglasrohres wird in einem Ziehverfahren erzeugt. Eine derartige Oberflächenschicht ist im Wesentlichen durch eine geringe Oberflächenrauigkeit charakterisiert, und wird im Sinne der vorliegenden Erfindung durch einen R_a -Wert von maximal $0,1\mu\text{m}$ definiert. Die Definition der Oberflächenrauigkeit R_a ergibt sich EN ISO 4287/1.

Die Herstellung des Quarzglasrohres kann im Tiegelziehverfahren oder durch Elongieren eines Hohlzylinders erfolgen.

Im Hinblick auf die Herstellung komplexer radialer Brechzahlprofile wird das synthetische Quarzglas bevorzugt mit einem Dotierstoff in Form von Fluor, GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , Al_2O_3 , TiO_2 oder einer Kombination dieser Dotierstoffe dotiert.

Hinsichtlich des Verfahrens wird die oben genannte Aufgabe – ausgehend von dem eingangs genannten Verfahren – erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass ein

Spülgas mit einem Wassergehalt von weniger als 100 Gew.-ppb eingesetzt wird, und dass das vordere Ende des Rohrstrangs von einem für das Spülgas durchlässigen Strömungshindernis verschlossen ist, der den Durchfluss des Spülgases vermindert.

- 5 Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird einerseits die Innenbohrung des abgezogenen Rohrstrangs fortlaufend mit einem Spülgas durchspült. Es hat sich gezeigt, dass dadurch Ablagerungen an der Innenwandung vermieden und sogar Verunreinigungen ausgetragen werden können.

- 10 Zum anderen wird erfindungsgemäß ein Spülgas mit einem Wassergehalt von weniger als 100 Gew.-ppb eingesetzt, so dass durch die Spülung selbst möglichst wenig Hydroxylionen in das Quarzglas der Innenwandung eingebracht werden.

- Die fortlaufende Spülung wird gewährleistet, indem ein Spülgas in die Innenbohrung eingeleitet wird, das am unteren Ende des Rohrstranges entweichen kann. Das ungehinderte, freie Entweichen des Spülgases aus der Innenbohrung wird
- 15 jedoch erfindungsgemäß verhindert, indem dass das vordere Ende des Rohrstranges von einem für das Spülgas durchlässigen Strömungshindernis verschlossen ist. Beim werkzeugfreien Vertikalziehverfahren ist die Druckdifferenz zwischen dem in der Innenbohrung herrschenden Innendruck und dem von außen einwirkenden Außendruck ein wichtiger Parameter für die Prozessregelung. Bei
- 20 der Prozessregelung wird die besagte Druckdifferenz oder der Innendruck zum Beispiel zur Regelung der Rohrwandstärke oder des Rohrdurchmessers herangezogen. Der Innendruck wird wesentlich durch das Strömungsvolumen des Spülgases bestimmt. Bei freiem Ausströmen ist ein hoher Gasdurchsatz erforderlich, um einen vorgegebenen Innendruck einzustellen. Im Vergleich zu einer Verfahrens-
- 25 weise ohne Strömungshindernis verringert das erfindungsgemäß vorgesehene Strömungshindernis den für eine Prozessregelung notwendigen Gasdurchsatz an hochreinem Spülgas und wirkt sich daher kostensenkend aus. Das Strömungshindernis besteht in einem gasförmigen, flüssigen oder festen Stopfen, der die Innenbohrung teilweise verschließt, oder in einer Verengung der Innenbohrung.

Vorzugsweise wird ein Spülgas mit einem Wassergehalt von weniger als 30 Gew.-ppb eingesetzt.

Je geringer der Wassergehalt des Spülgases ist, um so geringer ist der Eintrag von OH-Gruppen in die Oberfläche der Rohrstrang-Innenwandung.

- 5 Hinsichtlich des Strömungshindernisses hat es sich bewährt, wenn dieses durch einen in die Rohrstrang-Innenbohrung hineinragenden Stopfen erzeugt wird, der den freien Strömungsquerschnitt für das Spülgas verengt.

Der Stopfen ragt beispielsweise vom vorderen freien Ende des Rohrstrangs in die Innenbohrung hinein, vorzugsweise bis oberhalb des Bereiches, in dem das

- 10 Quarzglasrohr abgelängt wird. Gegebenenfalls verursacht das Ablängen des Rohrstrangs allenfalls geringe Schwankungen bei der Prozessregelung. Der Stopfen ist aus einem porösen Material gebildet oder er weist mindestens eine durchgehende Öffnung auf.

Alternativ und gleichermaßen bevorzugt wird das Strömungshindernis durch einen

- 15 am vorderen Ende des Rohrstrangs wirkenden Gasvorhang erzeugt.

Zur Erzeugung des Gasvorhangs wird ein hochreines Gas eingesetzt, so dass sich keine Verunreinigungsprobleme im Bereich der Innenbohrung ergeben. Darüber hinaus zeichnet sich diese Verfahrensweise durch einfache Handhabbarkeit aus. Ein Gasvorhang wird durch eine Gasströmung quer zur Längsachse des ab-

- 20 gezogenen Rohrstrangs bewirkt. Er erzeugt einen gegen das ausströmende Spülgas wirkenden Druck und vermindert so den Durchfluss des Spülgases.

Hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hat es sich als günstig erwiesen, wenn die Quarzglasmasse in Form eines Hohlzylinders bereitgestellt wird, der mit seinem vorderen Ende beginnend kontinuierlich der Heizzone zugeführt, darin

- 25 bereichsweise erweicht, und aus dem erweichten Bereich kontinuierlich der Rohrstrang abgezogen wird, wobei der Hohlzylinder auf das mindestens 5-fache, vorzugsweise auf das mindestens 20—fache, seiner anfänglichen Länge elongiert wird.

Das Elongieren eines großvolumigen Quarzglas-Hohlzylinders im Vertikalziehverfahren ermöglicht nicht nur ein kostengünstiges Herstellen von Rohren, sondern es wird auch die gewünschte durch Schmelzfluss werkzeugfrei geformte Innenoberfläche erhalten. Mit zunehmender Elongierrate ist die gewünschte Oberflächenqualität leichter einstellbar.

Es hat sich als besonders günstig erwiesen, wenn das Spülgas ein gasförmiges Trocknungsmittel, insbesondere ein chlorhaltiges Gas, enthält.

Bei dem gasförmigen Trocknungsmittel handelt es sich in der Regel um halogenhaltige, insbesondere um chlorhaltige Substanzen. Diese reagieren mit Restwasser in Spülgas und Oberflächenschicht und führen so zu einem besonders effektiven Trocknen der Innenoberfläche des Rohres.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Spülgas vor dem Einleiten in die Rohrstrang-Innenbohrung einem Trocknungsprozess zu unterziehen.

Der Trocknungsprozess bewirkt eine Separation des Spülgases von darin enthaltenem Wasser und anderer schädlicher Substanzen, wie zum Beispiel Kohlenwasserstoffen durch mechanische oder chemische Mittel. Zu den mechanischen Mitteln gehört beispielsweise das Einleiten des Spülgases in einen geeigneten Filter, in welchem Wassermoleküle zurückgehalten werden.

Vorzugsweise beträgt der Volumenstrom des Spülgases durch die Innenbohrung maximal 80 l/min (Normalliter/min).

Je heißer die Innenwandung des Rohrstranges ist, um so glatter wird die erwünschte, im Schmelzfluss erzeugte Oberfläche. Das Spülgas kann jedoch zu einer Kühlung der Innenbohrung führen, welche die Ausbildung der gewünschten glatten Oberfläche beeinträchtigt. Es hat sich gezeigt, dass dieser Kühleffekt bei einem Volumenstrom bis zu 80 l/min noch so gering gehalten werden kann, dass sich keine merkliche Verschlechterung der Oberflächenqualität ergibt. Um dies zu erreichen, ist der Einsatz eines Strömungshindernisses - wie oben erläutert - unter Berücksichtigung des durch die Prozessregelung vorgegebenen und aufrecht zu erhaltenen Innendrucks in der Innenbohrung unumgänglich.

Der Außenmantel des Rohrstrangs im Bereich der Heizzone wird vorzugsweise von einem Außen-Spülgas umströmt, wobei als Außen-Spülgas das Spülgas eingesetzt wird.

Die äußere Zylindermantelfläche des Rohrstranges wird in dem Fall von dem gleichen Spülgas umspült wie die Innenwandung. Dadurch ergibt sich eine entsprechend geringe Belastung der äußeren Zylindermantelfläche mit OH-Gruppen und es wird ein Quarzglasrohr erhalten, das sowohl in der Innenbohrung als auch an der äußeren Zylindermantelfläche einen geringen OH-Gehalt aufweist.

Je nach Einsatzzweck des Quarzglasrohres können an die Qualität im Bereich der äußeren Zylindermantelfläche geringere Anforderungen gestellt werden als an die Qualität der Innenwandung. In solchen Fällen hat es sich auch als günstig erwiesen, wenn die äußere Zylindermantelfläche des Rohrstrangs im Bereich der Heizzone von einem Außen-Spülgas umströmt wird, wobei der Wassergehalt des Spülgases um mindestens den Faktor 10 geringer ist als der des Außen-Spülgases.

Durch den Einsatz eines Außen-Spülgases mit im Vergleich zum Spülgas geringeren Anforderungen an die Reinheit können die Verbrauchskosten gesenkt werden.

Es hat sich auch als vorteilhaft erwiesen, das Quarzglasrohr zusätzlich einer OH-Reduktionsbehandlung bei einer Temperatur von mindestens 900 °C in wasserfreier Atmosphäre oder unter Vakuum zu unterziehen.

Durch die OH-Reduktionsbehandlung kann der OH-Gehalt im Oberflächenbereich sowohl an der Innenwandung als auch an der äußeren Zylindermantelfläche nachträglich reduziert werden.


Im Hinblick hierauf hat es sich als besonders günstig erwiesen, wenn die OH-Reduktionsbehandlung eine Behandlung unter Deuterium-haltiger Atmosphäre umfasst.

Bei einer derartigen OH-Reduktionsbehandlung werden vorhandene OH-Gruppen durch OD-Gruppen ersetzt, welche im Wellenlängenbereich, wie er derzeit für die optische Datenübertragung genutzt wird, keine Absorptionsbanden erzeugen.


Das erfindungsgemäße Quarzglasrohr und das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Quarzglasrohr eignet sich besonders als Substratrohr zur Innenabscheidung von SiO_2 -Schichten in einem MCVD-Verfahren.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen und einer
5 Zeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigen im einzelnen

Figur 1 ein Ausführungsbeispiel für die Herstellung eines Substratrohres durch Elongieren eines Quarzglas-Hohlzylinders zu einem Quarzglasrohr in einem Vertikalziehverfahren in schematischer Darstellung, und

 **Figur 2** Diagramme zum Verlauf des OH-Gehalts über der Wandung unterschiedlich hergestellter Substratrohre in schematischer Darstellung, und zwar in Fig. 2a bei einem nach dem Stand der Technik hergestellten Substratrohr, und in Fig. 2b bei einem erfindungsgemäß hergestellten Substratrohr.

Figur 1 zeigt ein Ausführungsbeispiel für das erfindungsgemäße Verfahren und
15 eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung. Die Vorrichtung umfasst einen vertikal angeordneten, auf Temperaturen oberhalb von 2300°C beheizbaren Ofen 1, der ein Heizelement aus Graphit aufweist.

 In den Ofen 1 wird von oben ein Hohlzylinder 2 aus synthetischem Quarzglas mit vertikal orientierter Längsachse 3 eingeführt. Nach oben hin ist die Innenbohrung
20 4 des Hohlzylinders 2 mit einem Stopfen 5 verschlossen. Durch den Stopfen 5 ist eine Spülgasleitung 6 in die Innenbohrung 4 hineingeführt. Die Spülgasleitung 6 mündet in einen Prozessbehälter 7, der über eine Gasleitung 8, die mittels Absperrventil 9 verschließbar und über einen Filter 10 („Hydrosorb“ der Fa. Messer Griesheim GmbH) mit einer Stickstoffleitung 11 verbunden ist, die mit einem
25 Durchflussmess- und -regelgerät 15 versehen ist. Über die Leitungen 6, 8, 11 wird ein Stickstoffstrom in die Innenbohrung 4 eingeleitet, dessen Zufuhr durch den Richtungs Pfeil 23 symbolisiert ist. Der Wassergehalt des in die Innenbohrung 4 eingeleiteten Stickstoffstrom liegt bei 10 Gew.-ppb.

Zum Zweck des Ausgleichs von Druckschwankungen ist der Prozessbehälter 7 zusätzlich mit einem Bypass-Ventil 13 versehen, das geöffnet und geschlossen werden kann. Im geöffneten Zustand strömt ständig ein Teil des Gases aus dem Prozessbehälter 7 ab, so dass plötzliche Änderungen der Strömungsverhältnisse infolge eines Regelungseingriffs oder anderer Ursachen sich nur teilweise auf Änderungen des Drucks im Prozessbehälter 7 auswirken.

Das vordere, untere Ende 19 des Rohrstrangs 21 ist mittels eines Stopfens 26, der eine zentrale Durchgangsbohrung 25 aufweist, verschlossen. Mittels des Stopfens 26 wird der Durchfluss des Stickstoffstromes 23 auf etwa 30 Normalliter/min – je nach Einstellung durch die Prozessregelung – vermindert.

Um eine Oxidation im Ofenbereich, insbesondere einen Abbrand des Grafitheizelements und anderer Grafitteile innerhalb des Ofens 1 zu verhindern, ist der Ofen von einem Gehäuse 14 umgeben, das einen Einlass für einen Stickstoffstrom 24 und einen Auslass 22 aufweist, durch welchen der Zwischenraum zwischen Hohlzylinder 2 und Ofen-Innenwandung kontinuierlich gespült wird. Der Stickstoffstrom 24 hat dieselbe Qualität wie der Stickstoffstrom 23 und die beiden Stickstoffströme werden aus derselben Quelle entnommen.

Nachfolgend wird eine für das erfindungsgemäße Verfahren typische Verfahrensweise anhand Figur 1 näher beschrieben:

Der Hohlzylinder 2 hat einen Außendurchmesser von 150 mm und eine Wandstärke von 40 mm. Nachdem der Ofen 1 auf seine Solltemperatur von ca. 2300 °C aufgeheizt ist, wird der Hohlzylinder 2 mit dem unteren Ende 19 von oben in den Ofen 1 eingefahren und bei einer Position etwa in der Mitte des Ofens 1 erweicht. Gleichzeitig wird das untere Ende 19 des Hohlzylinders 2 aus dem Ofen 1 abgezogen, indem ein sich lösender erster Glasmassepfropfen erfasst und mittels des Abzugs abgezogen wird. Danach wird der Hohlzylinder 1 mit einer Absenkgeschwindigkeit von 11 mm/min kontinuierlich abgesenkt und das erweichte Ende 19 mittels eines Abzugs mit einer Geschwindigkeit von 640 mm/min zu einem Rohrstrang mit einem Innendurchmesser von 22 mm und einem Außendurchmesser von 28 mm abgezogen.

Während des Ziehprozesses wird über die Spülgasleitung 6 der im Filter 10 getrocknete Stickstoffstrom 23 in die Innenbohrung 4 eingeleitet. Der Stickstoffstrom 23 hat vor dem Einleiten in den Filter die Reinheitsklasse 4.0 ($\geq 99,99\%$) und danach eine Restfeuchte von 10 Gew.-ppb.

- 5 Durch den Stickstoffstrom 23 werden Verunreinigungen im Bereich der Innenwandung der Innenbohrung 4 ausgetragen. Der Einbau von OH-Gruppen in das heiße Quarzglas der Rohrstrang-Innenwandung wird wegen des sehr niedrigen Wassergehaltes von 10 Gew.-ppb jedoch so gering wie möglich gehalten.

- 10 Im Ofeninnenraum herrscht annähernd Atmosphärendruck. Der Durchfluss des Stickstoffstroms 23 wird mittels des Durchflussmess- und -regelgerätes 15 auf etwa 30 Normalliter/min eingestellt, so dass sich in der Innenbohrung 4 ein im wesentlichen konstanter Innendruck von 1,5 mbar einstellt. Während des Ziehprozesses wird der Innendruck kontinuierlich gemessen und der Durchfluss des Stickstoffstroms 23 entsprechend nachgeregelt. Die vergleichsweise geringe
- 15 Durchflussmenge von 30 l/min wird durch den Einsatz der Stopfens 26 ermöglicht, indem dieser ein freies Ausströmen des Stickstoffstroms 23 behindert. Dies hat wiederum zu Folge, dass eine übermäßige Abkühlung der Innenwandung des abgezogenen Quarzglasrohres durch die Gasströmung vermieden und eine glatte geschmolzene Oberfläche erhalten wird, wie dies weiter unten anhand Figur 2
- 20 noch näher beschrieben wird.

- Mittels der Prozessregelung werden der Außendurchmesser und die Wandstärke des abgezogenen Rohrstrangs 21 geregelt. Als Stellgröße dient hierzu der Innendruck innerhalb der Innenbohrung 4, der sich wiederum im wesentlichen durch den Stickstoffstrom 23 ergibt, so dass bei Maßänderungen die Menge des Stick-
- 25 stoffstroms 23 mittels einer Regeleinheit reguliert wird.

- Während des Ziehverfahrens ist das Bypass-Ventil 13 geöffnet, so dass ein Teil des Stickstoffstroms 23 über das Ventil 13 in Freie strömt und nicht in die Innenbohrung 4 des Glasrohres 21. Druckschwankungen in der Innenbohrung 4 werden so abgepuffert. Bei geschlossenem Bypass-Ventil 13 verringert sich die erforderliche
- 30 che Menge des Stickstoffstroms 23 um etwa 50%.

Das so erhaltene Glasrohr 21 wird in geeignete Teilstücke abgelängt und als Substratrohr für die Abscheidung von SiO_2 -Schichten auf der Innenwandung mittels eines MCVD-Verfahrens verwendet. Das Substratrohr, das eine mittlere Oberflächenrauigkeit R_a von 0,06 aufweist, wird nachfolgend anhand von Figur 2 näher beschrieben.

Die Diagramme von **Figur 2** zeigen jeweils in schematischer Darstellung den Verlauf der OH-Konzentration über der Wandstärke eines Substratrohres. Fig. 2a zeigt den Verlauf bei einem Substratrohr, das nach dem Stand der Technik erhalten worden ist, und Fig. 2b den Verlauf bei einem Substratrohr gemäß der Erfindung.

Auf der y-Achse ist jeweils der OH-Gehalt in relativen Einheiten aufgetragen und auf der x-Achse der Radius über der Wandstärke des Schutzrohres. r_i bezeichnet die Innenwandung, r_a die Außenwandung des Substratrohres. Eine Oberflächenschicht 30 im Bereich der Innenwandung mit einer Dicke von $10\text{ }\mu\text{m}$ ($r_i + 10\text{ }\mu\text{m}$) ist jeweils schematisch durch eine punktierte Linie 31 angedeutet, eine Oberflächenschicht 32 im Bereich der Außenwandung mit einer Dicke von $10\text{ }\mu\text{m}$ ($r_a - 10\text{ }\mu\text{m}$) durch eine punktierte Linie 33. Zwischen den Oberflächenschichten 30 und 32 erstreckt sich ein Innenbereich 34 mit einer Dicke von ca. 3,0 mm.

Figur 2a) zeigt, dass der OH-Gehalt bei dem nach dem Standardverfahren hergestellten Substratrohr beginnend an den jeweiligen Wandungen von einem hohen Niveau beginnend nach Innen hin im Bereich der Oberflächenschichten 30 und 32 abnimmt. Der mittlere OH-Gehalt im Bereich der im Bereich der Oberflächenschichten 30 und 32 liegt jeweils bei 7,4 Gew.-ppm und im Innenbereich 34 bei 0,08 Gew.-ppm. Der vergleichsweise hohe OH-Gehalt im Bereich der Oberflächenschichten 30 und 32 macht sich bei einer spektroskopischen Messung, bei welcher die gesamte Substratrohr-Wandung durchstrahlt wird, kaum bemerkbar. Der mittlere OH-Gehalt der Oberflächenschichten 30 und 32 wird durch spektroskopische Differenzmessungen ermittelt.

Im Vergleich zu Figur 2a) zeigt das erfindungsgemäße Substratrohr gemäß **Figur 2b)** einen mittleren OH-Gehalt im Innenbereich 34 von ebenfalls ca. 0,08 Gew.-

ppm, jedoch einen deutlich niedrigeren OH-Gehalt im Bereich der Oberflächenschichten 30 und 32. Durch spektroskopische Differenzmessung wird dort ein Mittelwert für den OH-Gehalt von jeweils 0,8 Gew.-ppm ermittelt. Das erfindungsgemäße Substratrohr ist daher für einen Einsatz für die Herstellung faserkernna-
5 her Schichten mittels MCVD-Verfahren besonders geeignet.

Patentansprüche

1. Rohr aus synthetischem Quarzglas für die Herstellung einer Vorform, das eine Innenbohrung mit werkzeugfrei im Schmelzfluss erzeugter Oberflächenschicht, eine äußere Zylindermantelfläche und einen sich zwischen Innenbohrung und äußerer Zylindermantelfläche erstreckenden Innenbereich aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenschicht (30) eine Stärke von 10 µm und einen mittleren OH-Gehalt von maximal 10 Gew.-ppm aufweist, und dass der an der Oberflächenschicht (30) beginnende und 10 µm vor der äußeren Zylindermantelfläche endende Innenbereich (34) einen mittleren OH-Gehalt von maximal 0,2 Gew.-ppm aufweist.
2. Quarzglasrohr nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenschicht eine mittlere Oberflächenrauigkeit R_a von maximal 0,1 µm aufweist.
3. Quarzglasrohr nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere OH-Gehalt in der Oberflächenschicht (30) maximal 1 Gew.-ppm beträgt.
4. Quarzglasrohr nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere OH-Gehalt im Innenbereich (34) maximal 0,1 Gew.-ppm beträgt.
5. Quarzglasrohr nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das synthetische Quarzglas mit einem Dotierstoff in Form von Fluor, GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , Al_2O_3 , TiO_2 oder einer Kombination dieser Dotierstoffe dotiert ist.

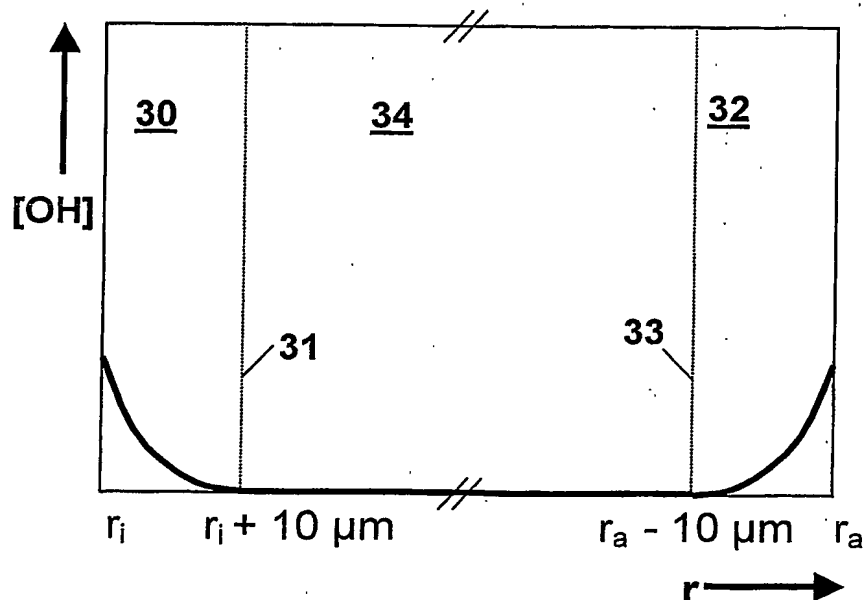
- 5 6. Verfahren zur Herstellung eines Rohres aus synthetischem Quarzglas in einem Vertikalziehverfahren, indem eine Quarzglasmasse kontinuierlich einer Heizzone zugeführt, darin erweicht, und aus dem erweichten Bereich kontinuierlich ein Rohrstrang abgezogen wird, durch dessen Innenbohrung ein Spülgas im Durchfluss geleitet wird, und aus welchem durch Ablängen das Quarzglasrohr erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein Spülgas (23) mit einem Wassergehalt von weniger als 100 Gew.-ppb eingesetzt wird, und dass das vordere Ende des Rohrstrangs (19) von einem für das Spülgas durchlässigen Strömungshindernis (26) verschlossen ist, der den Durchfluss des Spülgases (23) vermindert.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein Spülgas (23) mit einem Wassergehalt von weniger als 30 Gew.-ppb eingesetzt wird.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Strömungshindernis (26) durch einen in die Rohrstrang-Innenbohrung hineinragenden Stopfen erzeugt wird, der den freien Strömungsquerschnitt für das Spülgas (23) verengt.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Strömungshindernis durch einen am vorderen Ende des Rohrstrangs wirkenden Gasvorhang erzeugt wird.
- 25 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Quarzglasmasse in Form eines Hohlzylinders (2) bereitgestellt wird, der mit seinem vorderen Ende beginnend kontinuierlich der Heizzone (1) zugeführt, darin bereichsweise erweicht, und aus dem erweichten Bereich kontinuierlich der Rohrstrang (21) abgezogen wird, wobei der Hohlzylinder (2) auf das mindestens 5-fache seiner anfänglichen Länge elongiert wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlzylinder (2) auf das mindestens 20-fache seiner anfänglichen Länge elongiert wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Spülgas (23) ein gasförmiges Trocknungsmittel, insbesondere ein chlorhaltiges Gas, enthält.
- 5 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Spülgas (23) vor dem Einleiten in die Rohrstrang-Innenbohrung (4) einem Trocknungsprozess unterzogen wird.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Volumenstrom des Spülgases (23) durch die Innenbohrung (4) maximal 80 l/min beträgt.
- 10 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Außenmantel des Rohrstrangs (21) im Bereich der Heizzone (1) von einem Außen-Spülgas (24) umströmt wird, wobei der Wassergehalt des Spülgases (23) um mindestens den Faktor 10 geringer ist als der des Außen-Spülgases (24).
- 15 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Außenmantel des Rohrstrangs (21) im Bereich der Heizzone (1) von einem Außen-Spülgas (24) umströmt wird, wobei als Außen-Spülgas (24) das Spülgas (23) eingesetzt wird.
- 20 17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Quarzglasrohr einer OH-Reduktionsbehandlung bei einer Temperatur von mindestens 900 °C in wasserfreier Atmosphäre oder unter Vakuum unterzogen wird.
- 25 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die OH-Reduktionsbehandlung eine Behandlung unter Deuterium-haltiger Atmosphäre umfasst.
19. Verwendung des Quarzglasrohres nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder des nach dem Verfahren nach einem der Anspruch 6 bis 18 hergestellten Quarzglasrohres als Substratrohr zur Innenabscheidung von SiO₂-Schichten in einem MCVD-Verfahren.

Zusammenfassung

Rohr aus synthetischem Quarzglas für die Herstellung einer Vorform, Verfahren für seine Herstellung in einem Vertikalziehverfahren und Verwendung des Rohres

Ein bekanntes Rohr aus synthetischem Quarzglas für die Herstellung einer Vorform, weist eine Innenbohrung mit werkzeugfrei im Schmelzfluss erzeugter Oberflächenschicht sowie einen Innenbereich auf. Damit das Rohr keine OH-Gruppen an die Umgebung abgibt, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, dass die Oberflächenschicht (30) eine Stärke von $10\ \mu\text{m}$ und einen mittleren OH-Gehalt von maximal 10 Gew.-ppm aufweist, und dass der an der Oberflächenschicht (30) beginnende und $10\ \mu\text{m}$ vor der Außenwandung endende Innenbereich (34) einen mittleren OH-Gehalt von maximal 0,2 Gew.-ppm aufweist. Ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung eines derartigen Quarzglasrohres besteht darin, dass in einem Vertikalziehverfahren aus einer erweichten Quarzglasmasse kontinuierlich ein Rohrstrang gezogen wird, durch dessen Innenbohrung ein Spülgas im Durchfluss geleitet wird, das einen Wassergehalt von weniger als 100 Gew.-ppb hat, und wobei das vordere Ende des Rohrstrangs (19) von einem für das Spülgas durchlässigen Strömungshindernis (26) verschlossen ist, der den Durchfluss des Spülgases (23) vermindert.



1/2

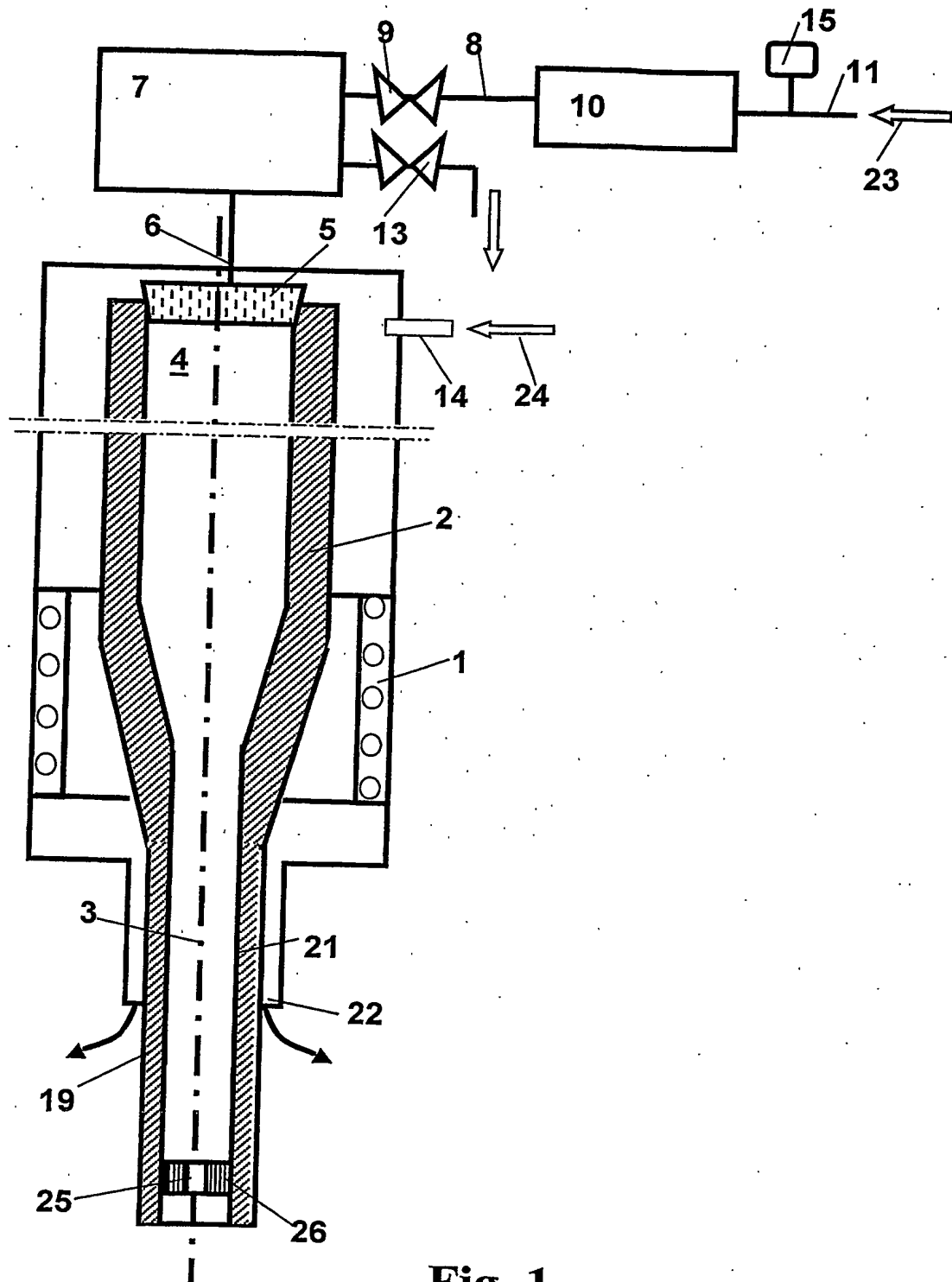


Fig. 1

2/2

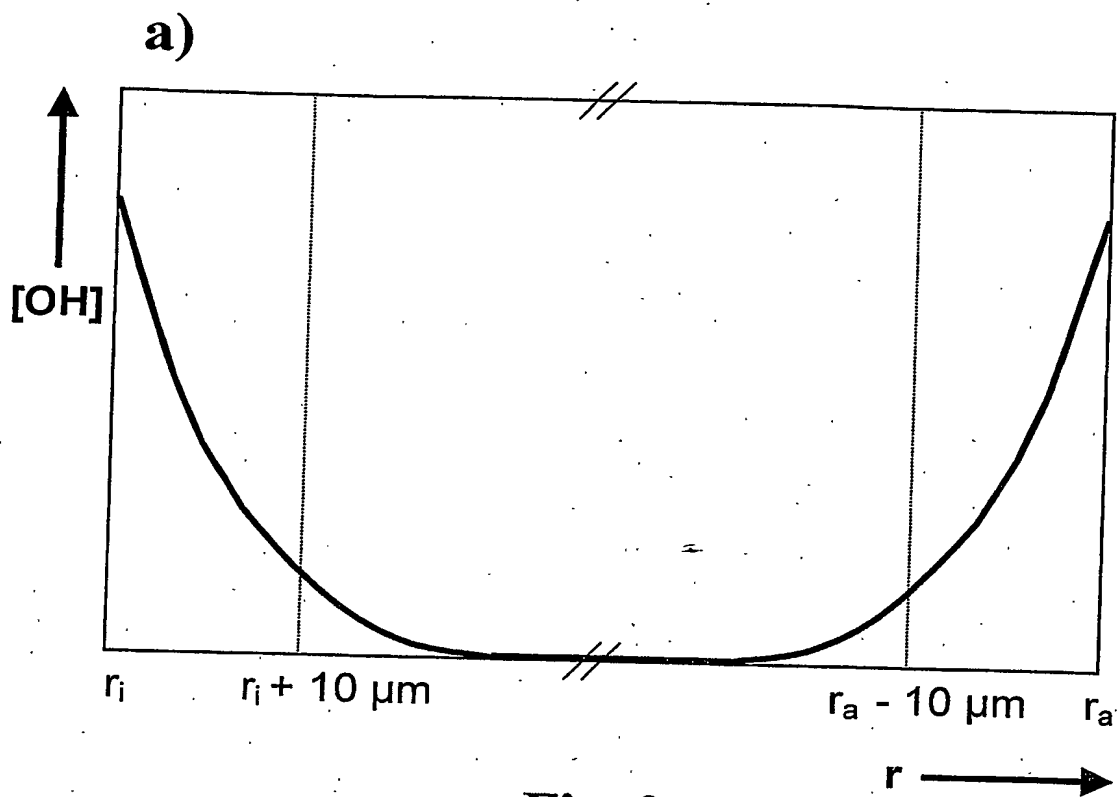
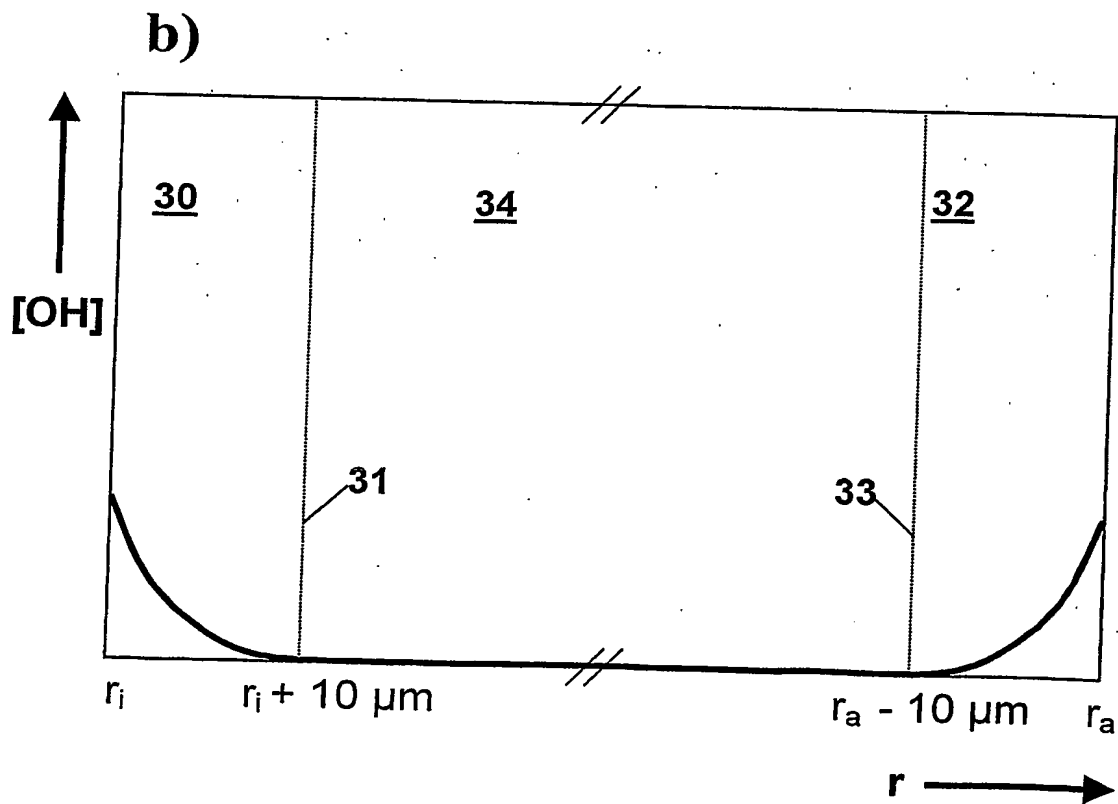


Fig. 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.